



CLAIM OF PRIORITY

Attached is a certified copy of Italian Application Serial No. MI99A 002205, filed October 21, 1999, the priority of which is hereby claimed.

P

A handwritten signature in black ink, reading "Michael W. Ferrell".

Michael W. Ferrell – Reg. No. 31,158
Ferrell & Ferrell, L.L.P.
90 Crystal Run Road, Suite 401
Middletown, New York 10941
Telephone: (703) 266-3000
Facsimile: (703) 266-6000



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



JC806 U.S. PTO
09/692025
10/19/00

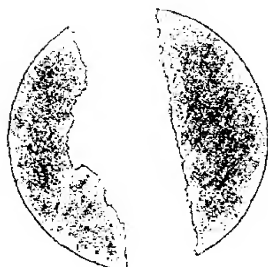
Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per

N. MI99 A 002205

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, il

27 SET. 2000



IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

[Signature]
Dott. J. Conte

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione GREAT LAKES CHEMICAL (EUROPE) GmbH
Residenza JUCHSTRASSE 45 - FRAUENFELD - SVIZZERA codice
2) Denominazione
Residenza codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome MARCHESI MARIA LUISA cod. fiscale 12768210150
denominazione studio di appartenenza GREAT LAKES TECHNOLOGY ITALY SRL
via F. MARITANO, 26 n. città S. DONATO M. SE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via n. città cap (prov)

D. TITOLO classe proposta (sez./cl./sci) C08J gruppo/sottogruppo

MISCELE DI ADDITIVI PER POLIMERI ORGANICI IN FORMA GRANULARE

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO. SI NO

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

cognome nome

1) NERI Carlo
2) CALLIEROTTI Corrado

3)
4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione tipo di priorità numero di domanda data di deposito

allegato
S/R

SCIoglimento RISERVE

Data N° Protocollo

1) NESSUNA
2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 48 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) 0 PROV n. tav. XX disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) 1 RIS ~~XXXXXX~~ riferimento procura generale
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE
Data N° Protocollo
confronta singole priorità

B) attestati di versamento, totale lire 565.000/ (Cinquecentosessantaminqemila)

obbligatorio

COMPILATO IL 21 10 1999 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I) IL MANDATARIO D. sa MARIA LUISA

CONTINUA S/NO NO

MARCHESI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA

MI99A 002205

Reg. A

L'anno milenovecento

NOVANTANOVE

, il giorno

VENTUNO

, del mese di

OTTOBRE

Il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro
dell'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

MORTONESI MAURIZIO

NUMERO DOMANDA

M199 AOG 2205

REG. A

DATA DI DEPOSITO

21/10/1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione

GREAT LAKES CHEMICAL (EUROPE) GmbH

Residenza

JUCHSTRASSE 45 - FRAUENFELD - SVIZZERA

D. TITOLO

~~MISCELE DI ADDITIVI PER POLIMERI ORGANICI IN FORMA GRANULARE~~

Classe proposta (sez./cl./sc./) 1C08J

(gruppo/sottogruppo) 1C08J

L. RIASSUNTO

MISCELE DI ADDITIVI IN FORMA GRANULARE COMPRENDENTI:

- UNO O PIU' STABILIZZANTI PER POLIMERI ORGANICI;
- UNO O PIU' PIGMENTI ORGANICI OD INORGANICI; E/O
- UNO O PIU' COLORANTI;

OTTENUTE TRAMITE ESTRUSIONE AD UNA TEMPERATURA IN GRADO DI PERMETTERE LA FUSIONE PARZIALE O TOTALE DEL COMPONENTE PIU' BASSOFONDANTE.

LE SUDETTE MISCELE SONO UTILI NELLA STABILIZZAZIONE E NELLA COLORAZIONE DEI POLIMERI ORGANICI.



M. DISEGNO

Lee

"MISCELE DI ADDITIVI PER POLIMERI ORGANICI IN FORMA
GRANULARE"

GREAT LAKES CHEMICAL (EUROPE) GmbH

Juchstrasse, 45 - Frauenfeld -

* * * * *

M199 A 002 205

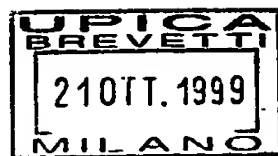
DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda miscele di additivi per polimeri organici in forma granulare.

Più in particolare la presente invenzione riguarda miscele di additivi per polimeri organici in forma granulare comprendenti uno o più stabilizzanti per polimeri organici, uno o più pigmenti organici od inorganici e/o uno o più coloranti, ottenute per estrusione ad una temperatura in grado di permettere la fusione parziale o totale del componente più bassofondente ed il loro utilizzo nella stabilizzazione e nella colorazione dei polimeri organici.

La presente invenzione riguarda inoltre le composizioni polimeriche stabilizzate e colorate con le suddette miscele ed i manufatti ottenuti dalla loro lavorazione.

Come è noto, la maggior parte degli additivi per polimeri organici sono in forma di polveri. Dette polveri, nell'utilizzo durante la lavorazione



dei polimeri organici, presentano l'inconveniente di disperdersi nell'aria e possono arrecare danno alla salute degli operatori oltre che creare problemi di sicurezza dovuti alla possibilità di esplosioni.

Un altro svantaggio dell'utilizzo di additivi in forma di polveri è la loro tendenza ad impaccarsi nelle tramogge di alimentazione ottenendo, pertanto, dosaggi incostanti degli additivi nel polimero.

Inoltre, l'utilizzo di additivi in forma di polveri, presenta difficoltà nel realizzare una completa omogeneizzazione tra i vari componenti della miscela e quindi tra queste ed il polimero organico da stabilizzare causando, di conseguenza, una disomogeneità nella stabilizzazione.

E' noto che la richiesta da parte del mercato di additivi in forma solida è sempre maggiore.

A questo scopo si è ricorsi a sistemi di granulazione mediante macchine compattatrici o pastigliatrici a secco, oppure si utilizzano i cosiddetti "masterbatches" contenenti il polimero organico da stabilizzare ed uno o più additivi in quantità compresa tra 2,5% e 60%.

Miscele solide di stabilizzanti per polimeri

Lu

organici possono essere ottenute come descritto, ad esempio, nel brevetto europeo EP 565,184: le miscele solide ottenute sono costituite da due o più stabilizzanti per polimeri organici ma non viene fatto nessun riferimento alla possibilità di introdurre, in dette miscele, pigmenti organici od inorganici e/o uno o più coloranti.

Poichè, generalmente, anche i pigmenti organici od inorganici ed i coloranti sono in forma di polveri, il loro utilizzo nei polimeri organici presenta gli stessi inconvenienti sopra descritti.

Nel brevetto USA 4,604,100 è descritto un procedimento per la preparazione di formulazioni di coloranti in forma granulare utilizzando il glicole polietilenico come agente veicolante ("carrier").

Nel brevetto USA 4,194,921 è invece descritto un processo per ottenere pigmenti in forma di perle ("beads") esenti da polveri: anche in questo caso si opera in presenza di agenti veicolanti ("carriers").

La Richiedente ha ora trovato che è possibile ottenere miscele di additivi per polimeri organici in forma granulare comprendenti uno o più stabilizzanti per polimeri organici, uno o più pigmenti organici od inorganici e/o uno o più coloranti, at-

Leu

traverso una estrusione ad una temperatura in grado di permettere la fusione parziale o totale del componente più bassofondente. La temperatura di estrusione è notevolmente inferiore alla temperatura a cui vengono processati gli additivi nel caso dei "masterbatches" e, di conseguenza, gli additivi utilizzati vengono sottoposti ad uno stress termico inferiore. Inoltre, non vengono utilizzati agenti veicolanti evitando, quindi, di introdurre nel polimero organico da additivare, componenti estranei.

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione miscele di additivi in forma granulare comprendenti:

- uno o più stabilizzanti per polimeri organici;
- uno o più pigmenti organici od inorganici; e/o
- uno o più coloranti;

ottenute tramite estrusione ad una temperatura in grado di permettere la fusione parziale o totale del componente più bassofondente.

Stabilizzanti per polimeri organici utili allo scopo della presente invenzione sono scelti tra i seguenti gruppi:

1. Antiossidanti

1.1 Monofenoli alchilati come, ad esempio: 2,6-di-t-butil-4-metilfenolo; 2-t-butil-4,6-dimetilfenolo;



Lee

2,6-di-t-butyl-4-etilfenolo; 2,6-di-t-butyl-4-n-butylfenolo; 2,6-di-t-butyl-4-isobutylfenolo; 2,6-diciclopentil-4-metilfenolo; 2-(α -metilcicloesil)-4,6-dimetilfenolo; 2,6-diottadecil-4-metilfenolo; 2,4,6-tricicloesilfenolo; 2,6-di-t-butyl-4-metossimetilfenolo; nonilfenoli a catena alchilica lineare o ramificata quali, ad esempio, 2,6-di-nonil-4-metilfenolo; 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenolo; 2,4-dimetil-6-(1'-metileptadec-1'-il)fenolo; 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenolo; e loro miscele.

1.2 Alchiltiometilfenoli come, ad esempio: 2,4-diottiltiometil-6-t-butylfenolo; 2,4-diottiltiometil-6-metilfenolo; 2,4-diottiltiometil-6-etilfenolo; 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenolo.

1.3 Idrochinoni ed idrochinoni alchilati come, ad esempio: 2,6-di-t-butyl-4-metossifenolo; 2,5-di-t-butylidrochinone; 2,5-di-t-amilidrochinone; 2,6-difenil-4-ottadecilossifenolo; 2,6-di-t-butylidrochinone; 2,5-di-t-butyl-4-idrossianisolo; 3,5-di-t-butyl-4-idrossianisolo; 3,5-di-t-butyl-4-idrossifenil stearato; bis(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenil)adipato.

1.4 Tocoferoli come, ad esempio: α -tocoferolo, β -tocoferolo, γ -tocoferolo, δ -tocoferolo e loro mi-

Lee

scele (Vitamina E).

1.5 Eteri tiodifenilici idrossilati come, ad esempio: 2,2'-tiobis-(6-t-butyl-4-metilfenolo); 2,2'-tiobis-(4-ottilfenolo); 4,4'-tiobis-(6-t-butyl-3-metilfenolo); 4,4'-tiobis-(6-t-butyl-2-metilfenolo); 4,4'-tiobis-(3,6-di-s-amilfenolo); 4,4'-bis-(2,6-dimetil-4-idrossifenil)disolfuro.

1.6 Alchilidene-bisfenoli come, ad esempio: 2,2'-metilenebis-(6-t-butyl-4-metilfenolo); 2,2'-metilenebis-(6-t-butyl-4-etilfenolo); 2,2'-metilenebis[4-metil-6-(α -metilcicloesil)fenolo]; 2,2'-metilenebis(4-metil-6-cicloesilfenolo); 2,2'-metilenebis(6-nonil-4-metilfenolo); 2,2'-metilenebis(4,6-di-t-butylfenolo); 2,2'-etilidenebis(4,6-di-t-butylfenolo); 2,2'-etilidenebis(6-t-butyl-4-isobutylfenolo); 2,2'-metilenebis[6-(α -metilbenzil)-4-nonilfenolo]; 2,2'-metilenebis[6-(α,α -dimetilbenzil)-4-nonilfenolo]; 4,4'-metilenebis(2,6-di-t-butylfenolo); 4,4'-metilenebis(6-t-butyl-2-metilfenolo); 1,1-bis-(5-t-butyl-4-idrossi-2-metilfenil)butano; 2,6-bis-(3-t-butyl-5-metil--2-idrossibenzil)-4-metilfenolo; 1,1,3-tris-(5-t-butyl--4-idrossi-2-metilfenil)butano; 1,1-bis(5-t-butyl-4-idrossi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano; etilenglicole bis[3,3-bis-(3'-t-butyl-4'-idrossifenil)butirrato]; bis(3-t-bu-

Lu

til-4-idrossi-5-metilfenil)diciclopentadiene; bis-[2-(3'-t-butyl-2'-idrossi-5'-metilbenzil)--6--t-butyl-4-metilfenil]tereftalato; 1,1-bis(3,5-dimetil-2-idrossifenil)butano; 2,2-bis(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenil)propano; 2,2-bis(5-t-butyl-4-idrossi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano; 1,1,5,5-tetra(5-t-butyl-4-idrossi-2-metilfenil)pentano.

1.7 Composti benzilici contenenti O, N o S come, ad esempio: 3,5,3',5'-tetra-t-butyl-4,4'-diidrossidi-benziletere; ottadecil-4-idrossi-3,5-dimetilbenzilmercaptoacetato; tridecil-4-idrossi-3,5-di-t-butylbenzilmercaptoacetato; tris(3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzil)ammina; bis(4-t-butyl-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil)ditiotereftalato; bis(3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzil)solfuro; isoottil-3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzilmercaptoacetato.

1.8 Malonati idrossibenzilati come, ad esempio: diottadecil-2,2-bis(3,5-di-t-butyl-2-idrossibenzil)-malonato; diottadecil-2-(3-t-butyl-4-idrossi-5-metilbenzil)malonato; didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5--di--t-butyl-4-idrossibenzil)malonato; bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutyl)fenil]--2,2--bis(3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzil)malonato.

1.9 Composti idrossibenzilici aromatici come, ad esempio: 1,3,5-tris(3,5-di--t-butyl--4--idrossiben-

Lu

zil)-2,4,6-trimetilbenzene; 1,4--bis--(3,5-di-t-butilidrossibenzil)-2,3,5,6-tetrametilbenzene; 2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzil)fenolo.

1.10 Composti triazinici come, ad esempio: 2,4-bis(ottilmercapto)-6-(3,5-di-t-butyl-4-idrossianilino)-1,3,5-triazina; 2-ottilmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butyl-4-idrossianilino)-1,3,5-triazina; 2-ottilmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenossi)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris-(3,5-di-t-butyl--4--idrossifenossi)-1,2,3-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzil)isocianurato; 1,3,5-tris(4-t-butyl-3-idrossi--2,6--dimetilbenzil)isocianurato; 2,4,6-tris-(3,5-di-t-butyl-4-idrossifeniletil)-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenilpropionil)esaidro-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris(3,5-dicicloesil-4-idrossibenzil)isocianurato.

1.11 Benzilfosfonati come, ad esempio: dimetil-2,5-di-t-butyl-4-idrossibenzilfosfonato; dietil-3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzilfosfonato; diottadecil-3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzilfosfonato; diottadecil-5-t-butyl-4-idrossi-3-metilbenzilfosfonato; sali di calcio dell'estere monoetilico dell'acido 3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzilfosfonico.

1.12 Acilamminofenoli come, ad esempio: 4-idrossilauranilide; 4-idrossistearanilide; ottil-N-(3,5-



di-t-butyl-4-idrossifenil)carbammato.

1.13 Esteri dell'acido β -(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenil)propionico con alcoli monoidrici o poliidrici come, ad esempio: metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, glicole etilenico, 1,2-propandiolo, glicole neopentilico, glicole tiodietilenico, glicole dietilenico, glicole trietilenico, pentaeritritolo, tris(idrossietil) isocianurato, N,N'-bis(idrossietil)ossalamide, 3-tioundecanolo, 3-tiopentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfo-2,6,7-triossabiciclo-[2.2.2]-ottano.

1.14 Esteri dell'acido β -(5-t-butyl-4-idrossi-3-metilfenil)propionico con alcoli monoidrici o poliidrici come, ad esempio: metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, glicole etilenico, 1,2-propandiolo, glicole neopentilico, glicole tiodietilenico, glicole dietilenico, glicole trietilenico, pentaeritritolo, tris(idrossietil)isocianurato, N,N'-bis(idrossietil)ossammide, 3-tioundecanolo, 3-tiopentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfo-2,6,7-triossabiciclo-[2.2.2]-ottano.

1.15 Esteri dell'acido β -(3,5-dicicloesil-4-idrossifenil)propionico con alcoli monoidrici o poli-idrici come, ad esempio: metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, glicole etilenico, 1,2-propandiolo, glicole neopentilico, glicole tiodietilenico, glicole dietilenico, glicole trietilenico, pentaeritritolo, tris(idrossietil)isocianurato, N,N'-bis(idrossietil)ossammide, 3-tioundecanolo, 3-tiopentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfo-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.16 Esteri dell'acido 3,5-di-t-butil-4-idrossifenil acetico con alcoli monoidrici o poli-idrici come, ad esempio: metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, glicole etilenico, 1,2-propandiolo, glicole neopentilico, glicole tiodietilenico, glicole dietilenico, glicole trietilenico, pentaeritritolo, tris(idrossietil)isocianurato, N,N'-bis(idrossietil)ossammide, 3-tioundecanolo, 3-tiopentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil--1--fosfo-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.17 Ammidi dell'acido β -(3,5-di-t-butil-4-

idrossifenil)propionico come, ad esempio: N,N'-bis(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenilpropionil)esametilenediammide; N,N'-bis(3,5-di-t-butyl--4--idrossifenilpropionil)trimetilenediammide; N,N'-bis(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenilpropionil)idrazide; N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-t-butyl-4-idrossifenil]propionil--ossi)etil]ossammide (Naugard® XL-1 della Uniroyal).

1.18 Acido ascorbico (vitamina C).

1.19 Antiossidanti amminici come, ad esempio, N,N'-di-isopropil-p-fenilenediammina; N,N'-di-s-butyl-p-fenilenediammina; N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenediammina; N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenediammina; N,N'-bis(1-metileptil)-p-fenilenediammina; N,N'-dicicloesil-p-fenilenediammina; N,N'-difenil-p-fenilenediammina; N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilenediammina; N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenediammina; N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenediammina; N-(1-metileptil)-N'-fenil-p-fenilenediammina; N-cicloesil-N'-fenil-p-fenilenediammina; 4-(p-toluenesulfamoyl)difenilammina; N,N'-dimetil-N,N'-di-s-butyl-p-fenilenediammina; difenilammina; N-allildifenilammina; 4-isopropossidifenilammina; N-fenil-1-naftilammina; N-(4-t-ottilfenil)-1-naftilammina; N-fenil-2-naftilammina; difenilammina ottilata quale, ad esempio, p,p'-di-t-

lu

ottildifenilammina; 4-n-butilamminofenolo; 4-butirilamminofenolo; 4-nonanoilamminofenolo; 4-dodecanoilamminofenolo; 4-ottadecanoilamminofenolo; bis-(4-metossifenil)ammina; 2,6-di-t-butyl-4-dimetilamminometilfenolo; 2,4'-diamminodifenilmetano; 4,4'-diamminodifenilmetano; N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diamminodifenilmetano; 1,2-bis[(2-metilfenil)-ammino]etano; 1,2-bis(fenilammino)propano; (o-tolil)biguanide; bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]-ammina; N-fenil-1-naftilammina t-ottilata; miscela di t-butyl/t-ottildifenilammine mono- e dialchilate; miscela di nonildifenilammine mono- e dialchilate; miscela di dodecildifenilammine mono- e dialchilate; miscela di isopropil/isoesildifenilammine mono- e dialchilate; miscela di t-butildifenilammine mono- e dialchilate; 2,3-diidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina; fenotiazina; miscela di t-butyl/t-ottilfenotiazine mono- e dialchilate; miscela di t-ottil-fenotiazine mono- e dialchilate; N-allil-fenotiazina; N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diamminobut-2-ene; N,N-bis(2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-il-esametilenediammina; bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato; 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-one; 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-olo.

2. Stabilizzanti ai raggi ultravioletti ed alla



Lee

luce.

2.1 Derivati di 2-(2'-idrossifenil)benzotriazoli
come, ad esempio: 2-(2'-idrossi-5'-metilfenil)benzotriazolo; 2-(3',5'-di-t-butil-2'-idrossifenil)-benzotriazolo; 2-(5'-t-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo; 2-[2'-idrossi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]benzotriazolo; 2-(3',5'--di-t-butil--2'--idrossifenil)-5-clorobenzotriazolo; 2-(3'-t-butil-2'-idrossi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazolo; 2-(3'-s-butyl-5'-t-butyl-2'-idrossifenil)benzotriazolo; 2-(2'-idrossi-4'-ottilossifenil)benzotriazolo; 2-(3',5'-di--t--amil-2'-idrossifenil)benzotriazolo; 2-[3',5'-bis(α,α -dimetilbenzil)--2'--idrossifenil]-benzotriazolo; 2-[3'--t--butil--2'--idrossi-5'-(2-ottilossicarboniletil)fenil)--5-clorobenzotriazolo; 2-[3'-t-butyl-5'-(2-(2-etilesilossi)carboniletil)--2'-idrossifenil]-5-clorobenzotriazolo; 2-[3'-t-butyl-2'-idrossi-5'-(2-metossicarboniletil)fenil]-5-clorobenzotriazolo; 2-[3'-t-butyl-2'-idrossi--5'--(2-metossicarboniletil)fenil]benzotriazolo; 2-[3'-t-butyl-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicarboniletil)fenil]benzotriazolo; 2-[3'-t-butyl-5'-(2-(2-etilesilossi)carboniletil)--2'--idrossifenil)benzotriazolo; 2-(3'-dodecil-2'-idrossi-5'-metilfenil)benzotriazolo; 2-[3'-t-butyl-2'-idrossi-5'-(2-iso-ottilossi-

carboniletil)fenil]benzotriazolo; 2,2'-metilene-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenolo]; prodotto di transesterificazione del 2-[3'-t-butil-5'-(2-metossicarbonil-etil)-2'-idrossifenil]-2H-benzotriazolo con il polietilene glicole 300;

[R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]-₂ in cui R = 3'-t-butil-4-idrossi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenil; 2-[2'-idrossi-3'-(α,α -dimetilbenzil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]benzotriazolo; 2-[2'-idrossi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbenzil)fenil]-benzotriazolo.

2.2 Derivati di 2-idrossibenzofenoni come, ad esempio: 4-idrossi-; 4-metossi-; 4-ottilossi; 4-decilossi-; 4-dodecilossi-; 4-benzilossi-; 4,2',4'-tri-idrossi-; 2'-idrossi-4,4'-dimetossi.

2.3 Esteri di acidi benzoici, opzionalmente sostituiti, come, ad esempio: fenil salicilato, 4-t-butilfenil salicilato, ottilfenil salicilato, benzoil resorcinolo, bis(4-t-butilbenzoil)resorcinolo, dibenzoil resorcinolo, 2,4-di-t-butilfenil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato, esadecil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato, ottadecil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato, 2-metil-4,6-di-t-butilfenil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato.

ku

2.4 Acrilati come, ad esempio, etil od iso-ottil α -ciano- β,β -difenilacrilato; metil α -carbometossicinnamato, metil o butil α -ciano- β -metil-p-metossicinnamato, metil α -carbometossi-p-metossicinnamato, N-(β -carbometossi- β -cianovinil)-2-metilindolina.

2.5 Composti del nichel come, ad esempio, Ni-complessi del 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenolo], ad esempio complessi 1:1 o 1:2, con o senza leganti addizionali come n-butilammina, trietanolammina o N-cicloesildietanolammina, nichel dibutilditiotiocarbammato, sali di nichel di esteri monoalchilici dell'acido 4-idrossi-3,5-di-t-butilbenzilfosfonico, come esteri metilici o etilici, complessi del nichel con chetossime come 2-idrossi-4-metilfenil undecilchetossima, complessi del nichel di 1-fenil-4-lauroil-5-idrossipirazolo con o senza leganti addizionali.

2.6 Ammine stericamente impedito e loro N-alcossi derivati come, ad esempio: poli-metilpropil-3-ossi-[4-(2,2,6,6-tetrametil)piperidinil]silossano, poli-metilpropil-3-ossi-[4-(1,2,2,6,6-pentametil)piperidinil]silossano, bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato; bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)succinato; bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato; bis(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametil-

Lis

4-piperidinil)sebacato; bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-butyl-3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzil--malonato; prodotto di condensazione tra la 1-(2-idrossietil)-2,2,6,6-tetra-4-idrossipiperidina e l'acido succinico; prodotto di condensazione, lineare o ciclico, tra la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametilenediammina e la 4-t-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina; triè-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilotriacetato; tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,2,3,4-butanotetracarbossilato; 1,1'--(1,2--etanodiil)bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinone; 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; bis(1,2,2,6,6--pentametilpiperidil)-2-n-butyl-2-(2-idrossi-3,5-di-t-butylbenzil)--malonato; 3-n-ottil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dione; bis(1--ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato; bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato; prodotto di condensazione, lineare o ciclico, tra la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametilenediammina e la 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; prodotto di condensazione tra la 2-cloro-4,6-di-(4-n-butylammino--2,2,6,6--tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina e l'1,2-bis(3-amminopropil-



ammino)etano; prodotto di condensazione tra la 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e l'1,2-bis(3-amminopropilammino)etano; 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-dione; 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-dione; 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-dione; miscela di 4-esadecilossi- e 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; prodotto di condensazione tra l'N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametilenediammina e la 4-cicloesilammino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; prodotto di condensazione tra l'1,2-bis(3-amminopropilammino)etano e la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, così come la 4-butilammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]; N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimide; N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimide; 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-ossa-3,8-diaza-4-ossospiro[4,5]decano; prodotto di reazione tra il 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloudecil-1-ossa-3,8-diaza-4-ossospiro[4,5]decano e l'epicloridrina; 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)ossicarbonil)--2--(4-metossifenil)etene; N,N'-bis--formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esa-

Lii

metilenediammina; diestere dell'acido 4-metossi-metilenemalonico con la 1,2,2,6,6-pentametil-4-idrossipiperidina; prodotto di reazione del copolimero anidride maleica/ α -olefina con la 2,2,6,6-tetrametil-4-amminopiperidina o con la 1,1,2,2,6-pentametil-4-amminopiperidina.

2.7 Ossammidi come, ad esempio: 4,4'-di-ottilossiossanilide; 2,2'-dietossiossanilide; 2,2'-diottilossi-5,5'-di-t-butossanilide; 2,2'-didodecillosi-5,5'-di-t-butilossanilide; 2-etossi-2'-etilossanilide; N,N'-bis(3-dimetilamminopropil)ossammide; 2-etossi-5-t-butil-2'-etossanilide e sue miscele con 2-etossi-2'-etil-5,4'-di-t-butossanilide; e miscele di orto- e para-metossi ossanilidi disostituite e miscele di orto- e para-etossi ossanilidi disostituite.

2.8 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazine come, ad esempio: 2,4,6-tris(2-idrossi-4-ottilossifenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2,4-idrossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis-(2-idrossi-4-propilossifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-dodecilossifenil)-4,6-bis(2,4-dime-

tilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3--butilossi-propilossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-ottilossi-propilossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dime--tilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-tridecilossifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[4-(dodecilossi/tridecilossi-2-idrossipropossi)-2-idrossifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-dodecilossipropossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5--triazina; 2-(2-idrossi-4-esilossifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-metossifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris[2-idrossi-4-(3-butossi-2-idrossipropossi)fenil]-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossifenil)-4-(4-metossifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina; 2-{2-idrossi-4-[3-(2-etilesil-1-ossi)-2-idrossipropilossi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

3. "Metal-deactivators" come, ad esempio: N,N-difenilossammide, N-salicilal-N'-saliciloil-idrazina, N,N'-bis(saliciloil)idrazina, N,N'-bis(3,5-di-t-butil-4-idrossifenilpropionil)idrazina, 3-saliciloilammino-1,2,4-triazolo, bis(benzilidene)ossallil diidrazide, ossanilide, isoftaloil diidrazide, sebacoil bisfenilidrazide, N,N'-diacetiladipoil dii-

Lu

drazide, N,N'-bis(saliciloil)ossallil diidrazide, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil diidrazide.

4. Fosfiti e fosfoniti come, ad esempio: trifenil fosfito, difenil alchil fosfiti, fenil dialchil fosfiti, tris(nonilfenil)fosfito, trilauril fosfito, triottadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, diisodecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, diisodeclossipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-t-butil-6-metilfenil)pentaeritritol difosfito, bis[2,4,6-tris(t-butilfenil)]pentaeritritol difosfito, tristearil sorbitol trifosfito, tetrakis-(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-difenilenedifosfonito, 6-isoottliossi-2,4,8,10-tetra-t-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-diossafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-t-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-diossafosfocina, bis(2,4-di-t-butil-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-t-butil-6-metilfenil)etilfosfito; 2,2',2''-nitriilo[trietyl-tris(3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito]; 2-etilesil-(3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito.

5. Idrossilammine come, ad esempio: N,N-dibenzil-idrossilammina; N,N-dietyl-idrossilammina; N,N-di-



lis

ottilidrossilammina; N,N-dilaurilidrossilammina;
N,N-ditetradecilidrossilammina, N,N-diesadecil-
idrossilammina; N,N-diottadecilidrossilammina; N-
esadecil-N-ottadecilidrossilammina; N-eptadecil-N-
ottadecilidrossilammina; N,N-dialchilidrossilammine
derivate dalle ammine del sego idrogenate.

6. Nitroni come, ad esempio: N-benzil- α -fenil-
nitrone; N-etil- α -metil-nitrone; N-ottil- α -eptil-
nitrone; N-lauril- α -undecil-nitrone; N-tetradecil-
 α -tridecil-nitrone; N-esadecil- α -pentadecil-nitro-
ne; N-ottadecil- α -eptadecil-nitrone; N-esadecil- α -
eptadecil-nitrone; N-ottadecil- α -pentadecil-nitro-
ne; N-eptadecil- α -eptadecil-nitrone; N-ottadecil- α -
esadecil-nitrone; nitroni derivati dalle ammine del
sego idrogenate.

7. Tiosinergisti come, ad esempio: dilauril tiodi-
propionato; distearil tiodipropionato.

8. Agenti che sono in grado di distruggere i pe-
rossidi come, ad esempio, esteri dell'acido β -
tiodipropionico come lauril, stearil, miristil o
tridecil esteri, mercaptobenzimidazolo o sale di
zinco del 2-mercaptobenzimidazolo, zinco dibutildi-
tiocarbammato, diottadecildisolfuro, pentaeritritol
tetrakis(β -dodecilmercapto)propionato.

9. Stabilizzanti della poliammide come, ad esem-

pio, sali di rame in combinazione con composti dello iodio e/o del fosforo, sali del manganese divalente.

10. Co-stabilizzanti basici come, ad esempio: melamina, polivinilpirrolidone, dicianodiammide, triallil cianurato, derivati dell'urea, derivati dell'idrazina, ammine, poliammidi, poliuretani, sali dei metalli alcalini e sali dei metalli alcalino-terrosi di acidi grassi ad elevato peso molecolare come, ad esempio, Ca-stearato, Zn-stearato, Mg-stearato, Mg-behenato, Na-ricinoleato, K-palmitato, antimonio-pirocatecolato, stagno-pirocatecolato, zinco-pirocatecolato.

11. Agenti nucleanti come, ad esempio: sostanze inorganiche quali talco, ossidi metallici (ad esempio, diossido di titanio od ossido di magnesio), fosfati, carbonati o solfati (preferibilmente di metalli alcalino-terrosi); composti organici quali acidi mono- o policarbossilici e loro sali (ad esempio, acido 4-t-butilbenzoico, acido adipico, acido difenilacetico, succinato di sodio, benzoato di sodio); composti polimerici quali copolimeri ionici ("ionomers").

12. Cariche ed agenti rinforzanti come, ad esempio: carbonato di calcio, silicati, fibre di vetro, per-

line di vetro ("glass beads"), amianto, talco, caolino, mica, solfato di bario, ossidi ed idrossidi metallici, nero fumo, grafite, farina di legno e farine o fibre di altri prodotti naturali, fibre sintetiche.

13. Altri additivi come, ad esempio: plastificanti, lubrificanti, emulsionanti, additivi reologici, catalizzatori, agenti di scivolamento, brillantanti ottici, agenti antifiamma (ad esempio, bromurati, clorurati, fosforati e misti fosforo/alogeni), agenti antistatici, agenti di espansione.

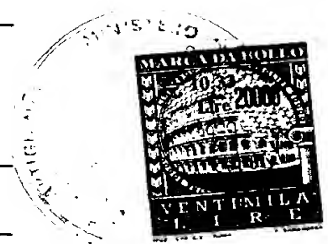
11. Benzofuranoni ed indolinoni come, ad esempio: 3-[4-(2-acetossietossi)fenil]-5,7-di-t-butyl-benzofuran-2-one; 5,7-di-t-butyl-3-[4-(2-stearoillossietossi)fenil]benzofuran-2-one; 3,3'-bis[5,7-di-t-butyl--3--[4-(2-idrossietossi)fenil]benzofuran--2--one]; 5,7-di-t-butyl-3-(4-etossifenil)benzofuran-2-one; 3-(4-acetossi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-t-butyl-benzofuran-2-one; 3-(3,5-dimetil-4-pivaloilossifenil)-5,7-di-t-butyl-benzofuran-2-one; oppure quelli descritti nei brevetti USA No. 4,325,863, 4,338,244, 5,175,312, 5,216,052 e 5,252,643; nei brevetti tedeschi DE 4,316,611, 4,316,622 e 4,316,876; o nelle domande di brevetto europeo No.

Li

589,839 e 591,102.

Esempi specifici di stabilizzanti per polimeri organici utili allo scopo della presente invenzione scelti tra quelli sopra descritti sono:

- 1,3,5-tris(3,5--di--t-butil--4--idrossibenzil)-2,4,6-trimetilbenzene (noto con il nome commerciale di IRGANOX 1330 della Ciba;
- tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionilossimetil]metano, sia in forma amorfa che in forma cristallina, (noto con i nomi commerciali di ANOX 20 AM ed ANOX 20, rispettivamente, della Great Lakes Chemical Corporation);
- ottadecil 3-(3',5'-di-t-butil-4'-idrossifenil)propionato (noto con il nome commerciale di ANOX PP18 della Great Lakes Chemical Corporation);
- 2,2'-tiodietilene bis[3-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionato (noto con il nome commerciale di ANOX 70 della Great Lakes Chemical Corporation);
- 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil)isocianurato (noto con il nome commerciale di ANOX IC-14 della Great Lakes Chemical Corporation);
- 2-idrossi-4-metossibenzofenone (noto con il nome commerciale di LOWILITE 20 della Great Lakes



Lu

- Chemical Corporation);
- 2-idrossi-4-n-ottilossibenzofenone (noto con il nome commerciale di LOWILITE 22 della Great Lakes Chemical Corporation);
 - polimetilpropil-3-ossi-[4-(2,2,6,6-tetrametil)-piperidinil]silossano (noto con il nome commerciale di UVASIL 299 della Great Lakes Chemical Corporation);
 - bis-(2,2,6,6-tetrametil--4-piperidinil)sebacato (noto con il nome commerciale di LOWILITE 77 della Great Lakes Chemical Corporation);
 - bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebaca--to (noto con il nome commerciale di LOWILITE 76 della Great Lakes Chemical Corporation);
 - prodotto di condensazione tra la 1-(2-idrossietil)-2,2,6,6-tetra-4-idrossipiperidina e l'acido succinico (noto con il nome commerciale di LOWINOX 62 della Great Lakes Chemical Corporation);
 - prodotto di condensazione, lineare o ciclico, tra la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)esametilenediammina e la 4-t-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina (noto con il nome commerciale di LOWINOX 94 della Great Lakes Chemical Corporation);

Lore

- tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito (noto con il nome commerciale di ALKANOX 240 della Great Lakes Chemical Corporation);
- bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol difosfito (noto con il nome commerciale di ALKANOX P-24 della Great Lakes Chemical Corporation);
- dilauril tiodipropionato;
- distearil tiodipropionato;
- esteri dell'acido β -tiodipropionico come lauril, stearil;
- N,N'-bis(3,5-di-t-butil-4--idrossifenilpropionil)idrazina (nota con il nome commerciale di LOWINOX MD 24).

Pigmenti organici utili allo scopo della presente invenzione sono scelti tra i pigmenti organici di tipo azo, azometine, antrachinoni, perileni, diossazine, rossi tioindigo, chinacridoni, ftalocianine, blu indantrone, carbazoli (ad esempio, carbazolo viola), isoindolinoni, isoindoloni, benzimidazolinoni, o loro sali metallici, ecc.

Pigmenti inorganici utili allo scopo della presente invenzione sono scelti tra gli ossidi metallici quali, ad esempio, biossido di titanio, ossido di ferro di vari colori, ossido di zinco, nero fumo, pigmenti rinforzanti ("filler pigments") quali,

ad esempio, talco, argilla cinese ("china clay"), bariti, carbonati, silicati, solfosilicati, ecc.

Coloranti, termine con il quale si intende qui indicare anche gli agenti sbiancanti, utili allo scopo della presente invenzione sono scelti tra i coloranti solubili, insolubili, o poco solubili in acqua.

Coloranti solubili in acqua sono, ad esempio, i coloranti acidi quali, coloranti nitro, amminochetoni, chetoni-immine, metine, nitrodifenilammine, chinoline, amminonaftochinoni, cumarine, antrochinoni, coloranti azo quali coloranti monoazo o diazo. Detti coloranti contengono uno o più gruppi anionici solubili in acqua quali, ad esempio, un gruppo acido carbossilico oppure un gruppo acido solfonico e sono, generalmente, in forma di sali quali, ad esempio, sali di litio, di sodio, di potassio o di ammonio.

I suddetti coloranti possono anche essere sali quali ad esempio cloruri, solfati, metasolfati, oppure cloruri di onio od alogenuri metallici quali, ad esempio, tetraclorozincati di coloranti azo (monoazo, diazo o poliazo); antrachinoni, ftalocianine, diarilmetano e triarilmetano; metina, polimetina ed azometina; tiazoli, chetoni-immine, acridine,

Li

cianine, coloranti nitro, chinoline, benzimidazoli, xanteni, azine, ossazine, tiazine e triazine che hanno almeno un azoto quaternario nella molecola.

Coloranti insolubili o poco solubili in acqua utili allo scopo della presente invenzione sono scelti tra i coloranti contenenti zolfo, coloranti dispersi ("disperse dyes") oppure coloranti al tino ("vat dyes").

Coloranti dispersi sono scelti tra coloranti nitro, amminochetoni, chetoni-immine, metine, polimetine, difenilammine, chinoline, benzimidazoli, xantene, ossazine, amminonaftochinoni, cumarine che non contengono gruppi acido carbossilici oppure acido solfonici e sono, in particolare, antrachinoni e coloranti azo quali monoazo e diazo.

Coloranti al tino sono quelli che vengono applicati in forma solida dispersa ai tessuti e, dopo lo sviluppo, sono ancora presenti in una forma insolubile in acqua.

Nelle miscele di additivi oggetto della presente invenzione, gli stabilizzanti per polimeri organici, i pigmenti organici od inorganici ed i coloranti vengono utilizzati in qualsivoglia rapporto a seconda dell'utilizzo finale.

Le suddette miscele di additivi vengono aggiun-



Lee

ti ai polimeri organici. Esempi di polimeri organici a cui possono essere aggiunte sono:

1. Polimeri delle monoolefine e delle diolefine come, ad esempio, polipropilene, poliisobutilene, polibut-1-ene, poli-4-metilpent-1-ene, poliisoprene o polibutadiene; così come polimeri delle cicloolefine come, ad esempio, ciclopentene o norborne; polietilene (che può essere opzionalmente reticolato) come, ad esempio, polietilene ad elevata densità (HDPE), polietilene ad elevata densità e ad elevato peso molecolare ((HDPE-HMW), polietilene ad elevata densità ed ad elevatissimo peso molecolare ("ultrahigh molecular weight") (HDPE-UHMW), polietilene a media densità (MDPE), polietilene a bassa densità (LDPE), polietilene lineare a bassa densità (LLDPE), polietilene ramificato a bassa densità (BLDPE), (VLDPE), (ULDPE).

Le poliolefine quali, ad esempio le monoolefine esemplificate nel paragrafo precedente, preferibilmente il polietilene ed il polipropilene, possono essere preparate attraverso diversi metodi noti in letteratura, preferibilmente utilizzando i seguenti metodi:

(a) polimerizzazione radicalica (generalmente condotta ad elevata pressione e ad elevata tempe-

ratura);

- (b) polimerizzazione catalitica utilizzando un catalizzatore che normalmente contiene uno o più metalli dei gruppi IVb, Vb, VIb o VIII della Tavola Periodica. Detti metalli, generalmente, hanno uno o più leganti quali, ad esempio, ossidi, alogenuri, alcoolati, esteri, eteri, ammine, alchili, alchenili e/o arili che possono essere π - oppure σ -coordinati. Questi complessi metallici possono essere in forma libera oppure supportati su substrati quali, ad esempio, magnesio cloruro attivato, titanio(III)cloruro, allumina od ossido di silicio. Detti catalizzatori possono essere solubili od insolubili nel mezzo di polimerizzazione. I catalizzatori possono essere utilizzati da soli oppure in presenza di altri attivatori quali, ad esempio, alchili metallici, idruri metallici, alogenuri di alchili metallici, ossidi di alchilici metallici od alchilossani metallici, detti metalli essendo elementi appartenenti ai gruppi Ia, IIa e/o IIIa della Tavola Periodica. Gli attivatori possono essere convenientemente modificati con altri gruppi esterei, eterei, amminici o silil-eterei. Detti sistemi catalitici vengo-

Lu

no usualmente chiamati Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocene o "single site catalyst" (SSC).

2. Miscele dei polimeri descritti al punto (1) come, ad esempio, miscele di polipropilene con polioisobutilene; miscele di polipropilene con polietilene (ad esempio, PP/HDPE, PP/LDPE); miscele di differenti tipi di polietilene (ad esempio, LDPE/HDPE).

3. Copolimeri delle monoolefine e delle diolefine tra loro o con altri monomeri vinilici come, ad esempio, copolimeri etilene/propilene, polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) e sue miscele con polietilene a bassa densità (LDPE), copolimeri propilene/but-1-ene, copolimeri propilene/isobutilene, copolimeri etilene/but-1-ene, copolimeri etilene/esene, copolimeri etilene/metilpentene, copolimeri etilene/eptene, copolimeri etilene/ottene, copolimeri propilene/butadiene, copolimeri isobutilene/isoprene, copolimeri etilene/alchil acrilato, copolimeri etilene/alchil metacrilato, copolimeri etilene/vinil acetato e loro copolimeri con monossido di carbonio o copolimeri etilene/acido acrilico e loro sali (ionomeri) così come terpolimeri dell'etilene con propilene ed un diene come, ad

L
L

esempio, esadiene, diciclopentadiene o etilidene-norbornene; ed anche miscele di detti copolimeri tra loro oppure con i polimeri sopra riportati al punto (1) quali, ad esempio, copolimeri polipropilene/etilene/propilene, copolimeri LDPE/etilene/-vinil acetato (EVA), copolimeri LDPE/etilene/acido acrilico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA, e copolimeri alternati o "random" polialchilene/monossido di carbonio e loro miscele con altri polimeri quali, ad esempio, poliammidi.

4. Resine idrocarburiche (ad esempio, C₅-C₉) comprendenti le loro modificazioni idrogenate (ad esempio, resine adesivanti) e miscele con polialchilene ed amido.

5. Polistirene, poli(p-metilstirene), poli(α-metilstirene).

6. Copolimeri dello stirene o dell'α-metilstirene con dieni o derivati acrilici come, ad esempio, stirene/butadiene, stirene/acrilonitrile, stirene/alchil metacrilato, stirene/butadiene/alchil acrilato, stirene/butadiene/alchil metacrilato, stirene/anidride maleica, stirene/acrilonitrile/metil acrilato; miscele, aventi un elevato carico di rottura, tra copolimeri dello stirene ed un altro polimero come, ad esempio, un poliacrilato, un po-



limero di un diene od un terpolimero etilene/propilene/diene, copolimeri a blocchi dello stirene come, ad esempio, stirene/butadiene/stirene, stirene/isoprene/stirene, stirene/etilene/butilene/stirene o stirene/etilene/propilene/stirene.

7. Copolimeri graffati dello stirene o dell' α -metilstirene come, ad esempio, stirene in polibutadiene, stirene in polibutadiene/stirene o copolimeri polibutadiene/acrilonitrile; stirene ed acrilonitrile (o metacrilonitrile) in polibutadiene; stirene, acrilonitrile e metilmetacrilato in polibutadiene; stirene ed anidride maleica in polibutadiene; stirene, acrilonitrile ed anidride maleica o maleimmide in polibutadiene; stirene e maleimmide in polibutadiene; stirene ed alchilacrilati od alchilmetacrilati in polibutadiene; stirene ed acrilonitrile in terpolimeri etilene/propilene/diene, stirene ed acrilonitrile in polialchil acrilati o polialchil metacrilati, stirene ed acrilonitrile in copolimeri acrilato/butadiene, così come miscele dei copolimeri sopra riportati con i copolimeri riportati al punto (6) come, ad esempio, miscele di copolimeri note come ABS, MBS, ASA o AES;

8. Polimeri contenenti alogeni come, ad esempio, policloroprene, gomme clorurate, copolimeri isobu-

LCI

tilene-isoprene clorurati o brominati ("halobutyl rubber"), polietilene clorurato o clorosulfonato, copolimeri etilene ed etilene clorurato, omopolimeri e copolimeri dell'epicloridrina, in particolare polimeri di composti vinilici contenenti alogeni come, ad esempio, polivinil cloruro, polivinilidene cloruro, polivinil fluoruro o polivinilidene fluoruro; ed anche loro copolimeri come, ad esempio, vinil cloruro/vinilidene cloruro, vinil cloruro/vinil acetato o vinilidene cloruro vinil acetato.

9. Polimeri derivati da acidi α,β -insaturi e loro derivati come, ad esempio, poliacrilati e polimetacrilati, polimetil metacrilati, poliacrilammidi e poliacrilonitrili, modificati all'impatto con butil acrilato.

10. Copolimeri dei monomeri di cui al punto (9) tra loro o con altri monomeri insaturi come, ad esempio, copolimeri acrilonitrile/butadiene, copolimeri acrilonitrile/alchil acrilato, copolimeri acrilonitrile/alcossialchil acrilato o copolimeri acrilonitrile/alogenuro vinilico o terpolimeri acrilonitrile/alchil metacrilato/butadiene.

11. Polimeri derivati da alcoli insaturi ed ammine, o loro derivati acilici od acetalici come, ad

Lu

esempio, polivinil alcool, polivinil acetato, polivinil stearato, polivinil benzoato, polivinil maleato, polivinil butirrale, poliallil ftalato o poliallil melammina; così come loro copolimeri con le olefine di cui al punto (1).

12. Omopolimeri e copolimeri di eteri a catena aperta oppure di eteri ciclici come, ad esempio, glicoli polialchilenici, polietilene ossido, polipropilene ossido, oppure copolimeri dei composti sopra descritti con bis-glicidil eteri.

13. Poliacetali come, ad esempio, poliossimetilene e quei poliossimetileni che contengono comonomeri, ad esempio, ossido di etilene; poliacetali modificati con poliuretani termoplastici, acrilati o MBS.

14. Ossidi e solfuri del polifenilene e loro miscele con polimeri stirenici o poliammidi.

15. Poliuretani derivati da polieteri, poliesteri o polibutadieni idrossil-terminati da un lato e poliisocianati alifatici od aromatici dall'altro, così come i loro precursori.

16. Poliammidi e copoliammidi derivate da diammine ed acidi dicarbossilici e/o da acidi amminocarbossilici o dai corrispondenti lattami come, ad esempio, poliammide 4, poliammide 6, poliammide 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliammide 11, poliam-

Dei

mide 12, poliammidi aromatiche ottenute a partire da m-xilene diammina ed acido adipico; poliammidi preparate da esametilenediammina ed acido isoftalico e/o tereftalico e con o senza un elastomero come agente modificante, ad esempio, poli-2,4,4-trimetilesametilene tereftalamme o poli-m-fenilene isoftalamme; ed anche copolimeri a blocchi delle suddette poliammidi con poliolefine, copolimeri olefinici, ionomeri od elastomeri legati chimicamente o graffiati; o con polieteri come, ad esempio, polietilene glicole, polipropilene glicole o politetrametilene glicole; così come poliammidi o copoliammidi modificate con EPDM od ABS; e poliammidi condensate durante la lavorazione ("RIM polyamide system").

17. Poliuree, poliimmidi, poliammideimmidi, polieteriimmidi, poliesteriimmidi, poliidantoine, e polibenzoimidazoli.

18. Poliesteri derivati da acidi dicarbossilici e dioli e/o da acidi idrossicarbossilici o dai corrispondenti lattoni come, ad esempio, polietilene tereftalato, polibutilene tereftalato, poli-1,4-dimetilolcicloesano tereftalato, poliidrossibenzoati, così come copolieteri esteri a blocchi derivati da polieteri con gruppi idrossil-terminati; ed an-



Lu

- che poliesteri modificati con policarbonati o MBS.
19. Policarbonati e poliesteri carbonati.
 20. Polisolfoni, polieterisolfoni e polieterichetoni.
 21. Polimeri reticolati derivati da aldeidi da una parte e da fenoli, urea e melammine dall'altra come, ad esempio, resine fenolo/formaldeide, resine urea/formaldeide e resine melammina/formaldeide.
 22. Resine alchidiche essicate o non-essicate.
 23. Resine a base di poliesteri insaturi derivate da copoliesteri di acidi dicarbossilici saturi ed insaturi con alcoli poliidrici e composti vinilici come agenti reticolanti, ed anche resine di cui sopra contenenti alogeni ed aventi una buona resistenza alla fiamma.
 24. Resine acriliche reticolabili derivate da acrilati sostituiti come, ad esempio, epossiacrilati, uretani acrilati o poliesteri acrilati.
 25. Resine alchidiche, resine a base di poliesteri o resine acrilate reticolate con resine melamminiche, resine a base di urea, resine a base di isocianati, resine a base di isocianurati, resine a base di poliisocianati o resine epossidiche.
 26. Resine epossidiche reticolate derivate da composti glicidilici alifatici, cicloalifatici, etero-

Lu

ciclici od aromatici quali, ad esempio, prodotti di eteri diglicidilici del bisfenolo A e del bisfenolo F, che vengono reticolati con gli agenti reticolanti usuali quali, ad esempio, anidridi od ammine, in presenza od in assenza di acceleranti.

27. Polimeri naturali come, ad esempio, cellulosa, gomma naturale, gelatina, e loro derivati chimicamente modificati per dare polimeri omologhi come, ad esempio, acetati, propionati e butirrati di cellulosa, oppure eteri di cellulosa come, ad esempio, metil-cellulosa; così come resine idrocarburiche ("rosins") e loro derivati.

28. Miscele dei polimeri sopra menzionati ("poly-blends") come, ad esempio, PP/EPDM, poliammide/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilati, POM/termoplastici PUR, PC/termoplastici PUR, POM/acrilati, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 e copolimeri, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS, PBT/PET/PC.

29. Materiali organici naturali o sintetici che sono composti monomerici puri o miscele di detti composti quali, ad esempio, olii minerali, olii, grassi o cere animali o vegetali, olii, grassi o cere a base di esteri sintetici (ad esempio, ftalati, adi-

Le

pati, fosfati, trimellitati), come anche miscele di esteri sintetici con olii minerali in qualsivoglia rapporto in peso, in particolare quelli utilizzati nelle composizioni per filatura, così come le emulsioni acquose di detti materiali organici.

30. Emulsioni acquose di gomme naturali o sintetiche quali, ad esempio, lattice naturale o lattici a base di copolimeri stirene-butadiene carbossilati.

La presente invenzione riguarda, inoltre, composizioni polimeriche contenenti un polimero organico ed una quantità efficace di una delle suddette miscele di additivi.

Le miscele di additivi oggetto della presente invenzione è particolarmente utile nella stabilizzazione e colorazione dei polimeri organici scelti tra quelli sopra riportati.

Ulteriore oggetto della presente invenzione sono i manufatti ottenuti dalla lavorazione delle suddette composizioni polimeriche.

Le miscele di additivi oggetto della presente invenzione vengono aggiunte ai polimeri organici da stabilizzare in quantità compresa tra 0,01% e 5% sul peso totale del polimero da stabilizzare, preferibilmente 0,05% e 3%, ancora più preferibilmente tra 0,1% e 1%.

Lu

Le miscele di additivi oggetto della presente invenzione possono essere incorporate nel polimero organico da stabilizzare mediante tecniche note.

Le miscele di additivi oggetto della presente invenzione sono ottenute, come già detto sopra, per estrusione di miscele delle polveri dei diversi componenti, operando ad una temperatura tale per cui almeno una piccola parte del componente più bassofondente fonda.

Si ottiene così uno "spaghetto" solido che, previo opportuno raffreddamento, può essere granulato mediante taglio in testa all'estrusore o mediante successiva frammentazione.

La parte fusa del componente più bassofondente, risolidificando, funziona da collante per i rimanenti componenti: in questo modo si ottiene lo "spaghetto" solido che viene successivamente raffreddato e tagliato come sopra descritto.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, vengono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

ESEMPIO 1

In un miscelatore planetario per polveri vengono caricati 22,98 g di ottadecil 3-(3',5'-di-t-



Lu

butil-4'-idrossifenil)propionato (noto con il nome commerciale di ANOX PP18 della Great Lakes Chemical Corporation), 61,30 g di tris(2,4-di-t-butilfenil)-fosfito (noto con il nome commerciale di ALKANOX 240 della Great Lakes Chemical Corporation), 114,94 g di stearato di calcio e 0,78 g di "Ultramarine Violet" della Whittaker, Clark & Daniels.

La suddetta miscela omogeneizzata, viene alimentata in un estrusore Brabender da laboratorio avente una coclea di lunghezza 475 mm, diametro 19 mm, rapporto di compressione 1:4, che presenta la possibilità di riscaldamento differenziato in quattro diverse zone della coclea. La miscela viene estrusa attraverso un foro di 2,5 mm di diametro, con velocità di rotazione della coclea di 90 rpm e profilo di temperatura 150°C, 135°C, 110°C, 130°C.

Si ottiene uno "spaghetto" che, opportunamente raffreddato a temperatura ambiente, viene poi spezzettato fino ad ottenere dei granuli violetti, esenti da polveri, di dimensioni di circa 2 mm - 2,5 mm.

RIVENDICAZIONI

1. Miscele di additivi in forma granulare comprendenti:

- uno o più stabilizzanti per polimeri organici;
- uno o più pigmenti organici od inorganici; e/o
- uno o più coloranti;

ottenute tramite estrusione ad una temperatura in grado di permettere la fusione parziale o totale del componente più bassofondente.

2. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 1, in cui gli stabilizzanti per polimeri organici sono scelti tra i seguenti gruppi: antiossidanti, stabilizzanti ai raggi ultravioletti ed alla luce, "metal deactivators", fosfiti e fosfoniti, idrossilammine, nitroni, tiosinergisti, agenti che sono in grado di distruggere i perossidi, stabilizzanti della poliammide, co-stabilizzanti basici, agenti nucleanti, cariche ed agenti rinforzanti, altri additivi, benzofuranoni ed indolinoni.

3. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 2, in cui gli antiossidanti sono scelti tra monofenoli alchilati, alchil-

Lu

tiometilfenoli, idrochinoni ed idrochinoni alchilati, tocoferoli, eteri tiodifenilici idrossilati, alchilidene-bisfenoli, composti benzi-lici contenenti O, N o S, malonati idrossiben-zilati, composti idrossibenzilici aromatici, composti triazinici, benzilfosfonati, acilammi-nofenoli, esteri dell'acido β -(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionico con alcoli monoidri-ci o poliidrici, esteri dell'acido β -(5-t-butil-4-idrossifenil)propionico con alcoli mo-noidrici o poliidrici, esteri dell'acido β -(3,5-dicicloesil-4-idrossifenil)propionico con alcoli monoidrici o poliidrici, esteri dell'acido 3,5-di-t-butil-4-idrossifenil aceti-co con alcoli monoidrici o poliidrici, ammidi dell'acido β -(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)-propionico, acido ascorbico, antiossidanti am-minici.

4. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 2, in cui gli stabilizzanti ai raggi ultravioletti ed alla luce sono scelti tra derivati di 2-(2'-idrossifenil)benzotria-zoli, derivati di 2-idrossibenzofenoni, esteri di acidi benzoici opzionalmente sostituiti, acrilati, composti del nichel, ammine sterica-

Pii

mente impedita e loro N-alcossi derivati, ossammidi, 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazine.

5. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 2, in cui gli altri additivi sono scelti tra plastificanti, lubrificanti, emulsionanti, additivi reologici, catalizzatori, agenti di scivolamento, brillantanti ottici, agenti antifiamma (bromurati, clorurati, fosforati e misti fosforo/alogeni), agenti antistatici, agenti di espansione.
6. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 1, in cui i pigmenti organici sono scelti tra i pigmenti organici di tipo azo, azometine, antrachinoni, perileni, diossazine, rossi tioindigo, chinacridoni, ftalocianine, blu indantrone, carbazoli, isoindolinoni, isoindoloni, benzimidazolinoni, o loro sali metallici.
7. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 1, in cui i pigmenti inorganici sono scelti tra gli ossidi metallici quali, biossido di titanio, ossido di ferro di vari colori, ossido di zinco, nero fumo, pigmenti rinforzanti ("filler pigments") quali, talco, argilla cinese ("china clay"), bariti, carbona-



Lu

- ti, silicati, solfosilicati.
8. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 1, in cui i coloranti, termine con il quale si intende qui indicare anche gli agenti sbiancanti, sono scelti tra i coloranti solubili, insolubili, o poco solubili in acqua.
9. Miscele di additivi secondo la rivendicazione 8, in cui i coloranti solubili in acqua sono scelti tra i coloranti acidi quali, coloranti nitro, amminochetoni, chetoni-immine, metine, nitrodifenilammine, chinoline, amminonaftochinoni, cumarine, antrochinoni, coloranti azo quali coloranti monoazo o diazo.
10. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 9, in cui i coloranti solubili in acqua contengono uno o più gruppi anionici solubili in acqua quali, un gruppo acido carbossilico oppure un gruppo acido solfonico e sono, generalmente, in forma di sali quali, sali di litio, di sodio, di potassio o di ammonio.
11. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 8, in cui i coloranti solubili in acqua sono sali quali, solfati, metasol-

Liu

fati, oppure cloruri di onio od alogenuri metallici quali, tetraclorozincati di coloranti azo (monoazo, diazo o poliazo); antrachinoni, ftalocianine, diarilmetano e triarilmetano; metina, polimetina ed azometina; tiazoli, chetoni-immine, acridine, cianine, coloranti nitro, chinoline, benzimidazoli, xantenine, azine, ossazine, tiazine e triazine che hanno almeno un azoto quaternario nella molecola.

12. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 1, in cui i coloranti insolubili o poco solubili in acqua sono scelti tra i coloranti contenenti zolfo, coloranti dispersi ("disperse dyes") oppure coloranti al tino ("vat dyes").

13. Miscele di additivi in forma granulare secondo la rivendicazione 12, in cui i coloranti dispersi sono scelti tra coloranti nitro, amminochetoni, chetoni-immine, metine, polimetine, difenilammine, chinoline, benzimidazoli, xantenine, ossazine, amminonaftochinoni, cumarine che non contengono gruppi acido carbossilici oppure acido solfonici e sono, in particolare, antrachinoni e coloranti azo quali monoazo e diazo.

14. Miscele di additivi in forma granulare secondo

la rivendicazione 12, in cui i coloranti al tino sono quelli che vengono applicati in forma solida dispersa ai tessuti e, dopo lo sviluppo, sono ancora presenti in una forma insolubile in acqua.

15. Uso delle miscele di additivi di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti nella stabilizzazione e colorazione dei polimeri organici.
16. Composizioni polimeriche contenenti un polimero organico ed una quantità efficace di una delle miscele di additivi di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.
17. Manufatti ottenuti dalla lavorazione delle composizioni polimeriche di cui alla rivendicazione 16.

Milano, 20 ottobre 1992

LM.lm

il mandatario

Dr.ssa Maria Luisa Marchesi

Maria Luisa Marchesi

